

6. Ad. Grün und Walter Czerny: Zur Kenntnis der Octadecensäuren.

[Aus d. Hauptlaborat. d. Firma Georg Schicht, A.-G., Aussig a. d. E.]
(Eingegangen am 1. Dezember 1925.)

Zur Darstellung ungesättigter Säuren der Ölsäuren-Reihe stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, von denen sich in vielen Fällen die der Abspaltung von Wasser aus den Oxy-fettsäuren entsprechender Konstitution als die zweckdienlichste erweist. Es gibt eine größere Zahl von Ausführungsformen dieser Methode: destruktive Destillation der Oxy-säuren selbst, ihrer Alkylester oder der Acylderivate, das Erhitzen mit den üblichen wasserabspaltenden Mitteln wie Schwefelsäure, Chlorzink und andere mehr; aber alle zeigen Mängel, die ihre Anwendung, wenigstens die im technischen Maßstab, erschweren.

Es ist nun längst bekannt, daß die Abspaltung von Wasser aus zwei alkoholischen Hydroxylgruppen, namentlich auch aus einer solchen Gruppe und Carboxyl, die Bildung von Äthern und Estern, durch β -Naphthalin-sulfonsäure katalysiert wird. Weiterhin beobachtete bereits der eine von uns beiden mit Ulbrich¹⁾ in einem Spezialfall eine katalytische Wirkung der Naphthalin-sulfonsäure auf Oxysäure-ester in dem Sinne, daß die Abspaltung der alkoholischen Hydroxylgruppe mit dem Wasserstoff einer benachbarten Methylengruppe befördert wird: Beim Erhitzen der Ester des bei der Oxydation von Paraffin entstehenden Säurengemisches in Gegenwart einer kleinen Menge des Katalysators wurden die im Gemische enthaltenen Oxy-säuren quantitativ in Olefinsäuren übergeführt. Diese Feststellung erfolgte jedoch nur indirekt, durch Atomgruppenbestimmungen (Hydroxylzahlen, Jodzahlen) an Ausgangsmaterial und Endprodukt, weil eine Isolierung der Olefinsäuren im gegebenen Falle nicht zugänglich war. Wir haben deshalb die Eignung der Naphthalin-sulfonsäure für den gedachten Zweck an einer einheitlichen Verbindung von bekannter Konstitution geprüft. Als solche wählten wir die 12-Oxy-stearinsäure, weil sie besonders leicht zugänglich ist: nach Kasansky²⁾ durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Ricinolsäure und Substitution des Broms durch Wasserstoff, bequemer nach Grün und Woldenberg³⁾ durch direktes Hydrieren eines Ricinolsäure-esters, oder durch das auch technisch im größten Maßstabe ausgeführte „Härten“ von Ricinusöl nach dem bekannten Verfahren von Normann. Es liegen auch bereits Angaben über die Umwandlung der 12-Oxy-stearinsäure in ungesättigte Säuren vor, die uns aber eine weitere Bearbeitung des Gegenstandes nicht als überflüssig, vielmehr erst recht wünschenswert erscheinen ließen. Thoms und Deckert haben die Verbindung — die sie, nebenbei bemerkt, irrtümlich für neu hielten⁴⁾ — mit 60-proz. Schwefelsäure behandelt. Sie beschreiben das Reaktionsprodukt als eine über 70° schmelzende Substanz, die bei der Oxydation mittels Permanganats Capron-, Önanth- und Dodecandisäure gibt. Es sei dem-

¹⁾ B. 53, 993 [1920].

²⁾ J. pr. [2] 62, 368 [1900]; siehe auch Beilstein, 4. Aufl., Bd. 3, S. 366.

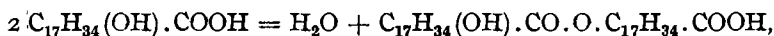
³⁾ Am. Soc. 31, 504 [1909]; siehe auch Beilstein, a. a. O.

⁴⁾ „Über eine neue Oxy-stearinsäure aus dem gehärteten Ricinusöl“, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 31, 20 [1921].

nach ein Gemisch von Δ^{11-12} -Octadecensäure (Octadecen-7-säure-18) und Δ^{12-13} -Octadecensäure (Octadecen-6-säure-18), woraus man schließen könne, daß die Oxy-stearinsäure ihre alkoholische Hydroxylgruppe in 12-Stellung enthielte und sie z. T. mit einem Wasserstoffatom aus 11-, z. T. mit einem aus 13-Stellung abspalte. Diese Beweisführung schien uns ein wenig überraschend. Die Konstitution der aus der Ricinolsäure dargestellten 12-Oxy-stearinsäure galt bereits mit Recht als durch diese genetische Beziehung sichergestellt, weil ja auch die ungesättigte Säure die Hydroxylgruppe in 12-Stellung enthält und nicht einzusehen ist, wie bei der Hydrierung eine Verschiebung der Gruppe eintreten sollte.

Es war also wohl nicht nötig, nochmals einen Konstitutionsbeweis erbringen zu wollen. Andererseits ist die versuchte Beweisführung unzureichend. Die Konstitution der Octadecensäuren, aus der auf die der Oxy-stearinsäure geschlossen wurde, erscheint durch den oxydativen Abbau nicht genügend sichergestellt. Aus der Bildung von Capronsäure und Dodecandisäure kann man zwar schließen, daß das untersuchte Gemisch Δ^{12-13} -Octadecensäure enthält. Die Auffindung von Önanthsäure unter den Spaltungsprodukten genügt aber nicht als Beweis, daß das Gemisch auch Δ^{11-12} -Octadecensäure enthält. Önanthsäure kann nämlich auch durch Oxydation von 12-Oxy-stearinsäure entstehen, und es ist höchst wahrscheinlich, daß das von Thoms und Deckert als untrennbares Gemisch zweier strukturisomerer Olefinsäuren angesehene Zwischenprodukt tatsächlich noch beträchtliche Mengen der bei 84° schmelzenden Oxy-säure enthielt. Das zeigt schon die Beschreibung des Produktes; der Schmelzpunkt wird zu 70—73°, also höher als der von Stearinsäure, angegeben. Nun schmilzt aber selbst die Δ^{2-3} -Octadecensäure bei 59° und ihre schon bekannten Isomeren schmelzen um so niedriger, je weiter die Doppelbindung von der Carboxylgruppe entfernt ist: die Petroselin-säure (Δ^{6-7}) bei 33—34°, die Ölsäure (Δ^{9-10}) bei 14°, und von den höherschmelzenden Stereoisomeren dieser Verbindungen schmilzt die Petroselaidinsäure bei 54°, die Elaidinsäure bei 51°. Demnach war zu erwarten (und unsere Versuche bestätigten es), daß selbst die Elaidinsäure-Form einer Δ^{11-12} - oder Δ^{12-13} -Octadecensäure unter 50° schmelzen und die entsprechende „Ölsäure-Form“ bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sein muß. Ein Gemisch dieser Verbindungen wird folglich bei noch niedrigerer Temperatur schmelzen, keinesfalls bei einigen 70°.

Wir waren vor allem bestrebt, eine möglichst quantitative Umwandlung der Oxy-stearinsäure in die Olefinsäuren zu erreichen und weiterhin die einzelnen Verbindungen zu isolieren, statt den Abbau mit einem undefinierten Gemisch von Reaktionsprodukten auszuführen. Für den ersten Zweck ist die Behandlung mit Schwefelsäure nicht geeignet, besonders unzweckmäßig ist es aber, die freie 12-Oxy-stearinsäure zur Reaktion zu bringen. Diese spaltet nämlich zwar auch leicht Wasser ab, aber in der Weise, daß 2 Moleküle zu einer Estersäure zusammentreten:



aus der durch weitere Wasserabspaltung komplexere Estersäuren, sog. Estolide, entstehen. (Diese Reaktion ist, wie der eine von uns schon vor langem zeigte, von einiger technischer Bedeutung und wird dementsprechend verwertet.) Wir gingen deshalb von einem Ester der Oxy-säure aus. Es zeigte sich, daß der Äthylester bei Gegenwart von β -Naphthalin-sulfonsäure

spielend leicht fast quantitativ Wasser abspaltet⁵⁾ und ausschließlich Olefinsäuren ergibt, z. T. in Form der Ester, z. T. als freie Säuren. (Daß eine partielle Verseifung der Ester durch das bei der Reaktion gebildete Wasser eintritt, ist selbstverständlich.) Die Tendenz zur Abspaltung der Hydroxylgruppe oder eines anderen Substituenten in 12-Stellung ist so groß, daß auch schon beim Erwärmen der freien 12-Oxy-stearinsäure mit Thionylchlorid neben Chlor-stearinsäurechlorid vorwiegend Octadecensäurechlorid entsteht, und daß beim Destillieren des 12-Chlor-stearinsäure-äthylesters unter weniger als 1 mm Druck ziemlich glatte Abspaltung von Chlorwasserstoff unter Bildung des Olefinsäure-esters erfolgt.

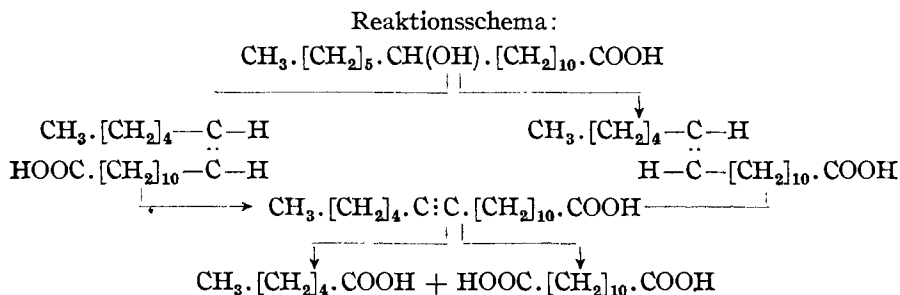
Aus dem durch Verseifen des Reaktionsgemisches erhaltenen Produkt isolierten wir nach Abscheidung kleiner, ein wenig Oxy-stearinsäure enthaltender Fraktionen zwei Verbindungen: eine konstant bei 40° schmelzende und eine flüssige, die bei 10° erstarrt, beide reine Octadecensäuren. Sie erwiesen sich aber nicht als strukturisomer, die flüssige Säure konnte durch Einwirkung salpetriger Säure in die bei 40° schmelzende verwandelt werden; beide Verbindungen sind folglich alloisomer (diastereomer). Nach den Ergebnissen neuerer Arbeiten könnte die höherschmelzende Säure als die *cis*-, die flüssige Säure als die *trans*-Verbindung angesehen werden; wir vermeiden es aber lieber, nur aus dem Schmelzpunkt auf die Konfiguration zu schließen, und bezeichnen vorläufig die eine Säure bloß als die „Elaidsäure-Form“, die andere als die „Ölsäure-Form“.

Um die Lage der Doppelbindung in einer Olefinsäure zu bestimmen, spaltet man sie gewöhnlich mittels Permanganats, Chromsäure oder Ozons, wobei aber nicht immer befriedigende Ausbeuten und eindeutige Resultate erhalten werden. Dagegen erzielten Grün und Wittka⁶⁾ auf einem Umwege: Überführung der ungesättigten Verbindung in die mit dreifacher Bindung und Oxydation derselben, eine quantitative Aufspaltung ohne Bildung von Nebenprodukten. Wir führten deshalb die Octadecensäuren über die Dibrom-octadecan- und die Monobrom-octadecensäure in die entsprechende Octadecinsäure über. Dabei konnten wir von einem Gemisch der *cis*- und der *trans*-Form ausgehen, weil ja beide Formen dieselbe Acetylsäure geben. Die Oxydation der Octadecinsäure wurde unter verschiedentlich variierten Bedingungen ausgeführt. Sowohl bei Voroxydation mit Permanganat und Aufspaltung mit Chromsäure-Gemisch, als auch bei direkter Aufspaltung durch energischere Oxydation mit Permanganat erhielten wir Dodecandisäure und Capronsäure. Daneben fanden wir nur geringe Mengen von kohlenstoff-ärmeren Dicarbonsäuren und von Valeriansäure, die offenbar durch weitergehende Oxydation der Spaltungsprodukte entstanden, aber keine Önanthsäure. Wir müssen daraus schließen, daß die Octadecinsäure ihre Acetylenbindung und somit die Octadecensäuren ihre Doppelbindungen in 12.13-Stellung haben. Die 12-Oxy-stearinsäure scheint somit ihre Hydroxylgruppe, wenigstens unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen, nur mit einem Wasserstoffatom aus 13-Stellung ab-

⁵⁾ Die katalytische Abspaltung von Wasser mittels β -Naphthalinsulfonsäure erwies sich auch als geeignet, um sekundäre Alkohole quantitativ in Olefine überzuführen, ebenso zur Umwandlung cyclischer Alkohole in Terpiene. Unveröffentlichte Beobachtungen.

⁶⁾ Chem. Umschau **32**, 257 [1925].

zuspalten, wobei — wie nach der Theorie zu erwarten war — die beiden alloisomeren Formen der Olefinsäure, und zwar im Verhältnis 1:2 entstehen.



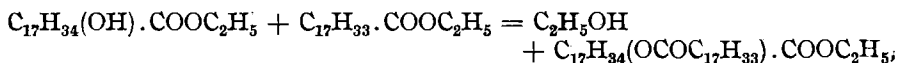
Beschreibung der Versuche.

Zwecks Darstellung von 12-Oxy-stearinsäure oder ihren Estern hydriert man Ricinusöl möglichst schonend, vorsichtshalber unvollständig; man vermeidet so eine teilweise Reduktion der Hydroxylgruppe, Bildung von Stearinsäure, die sich von der Oxy-stearinsäure schwerer abtrennen läßt als unverändert gebliebene Ricinolsäure. Wir hydrierten z. B. 5 kg Öl, mit 1,5% Nickel auf einem Träger, 3 Stdn. bei kaum 80°, bis etwa $\frac{3}{4}$ der maximalen Sättigung erreicht war. Das so erhaltene Glycerid-Gemisch verwandelten wir durch Umestern direkt in die Äthylester: 7-stdg. Erhitzen mit der doppelten Menge 2-proz. alkohol. Salzsäure, Neutralisieren der Lösung mit der berechneten Menge Soda, Abdestillieren des Alkohols, Waschen des Rückstandes mit warmem Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat. Zur Isolierung des Oxy-stearinsäure-äthylesters krystallisierten wir das Rohprodukt mehrmals aus Benzin um, dann aus Aceton, das die schönsten Krystallnadeln gibt. Die Verbindung schmilzt konstant bei 51–51,3°. (Thoms und Deckert geben a. a. O. einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, 44°, an.)

1.7546 g Sbst.: 300.03 mg KOH. — 1.8956 g Sbst.: 323.57 mg KOH.
 $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$. Verseif.-Zahl. Ber. 170.9. Gef. 171.0, 170.7.

cis- und *trans*- $\Delta^{12,13}$ -Octadecensäure-äthylester
 (Octadecen-(6)-säure-(18)-äthylester).

Vorversuche ergaben, daß der 12-Oxy-stearinsäure-ester beim Erhitzen mit 1–1,5% β -Naphthalin-sulfonsäure auf 200° binnen 2 Stdn. etwa $\frac{2}{3}$ der theoretisch berechneten Wassermenge abspaltet. Dann erlahmt die Reaktion; offenbar sind die nicht abgespaltenen Hydroxylgruppen durch Substituierung geschützt, weil eine Umesterung des Oxy-säure-esters mit dem Olefinsäure-ester eintrat:



vielleicht erfolgte auch eine Veresterung mit der in einer Nebenreaktion gebildeten freien Olefinsäure. Wenn man nämlich das Reaktionsprodukt verseift, aus den Salzen die Säuren abscheidet und wieder in die Äthylester verwandelt, so läßt sich die Wasser-Abspaltung durch weiteres 7–8-stdg. Erhitzen mit dem Katalysator zu Ende führen. Viel einfacher erreicht man aber einen quantitativen Ablauf der Reaktion in einem Zuge durch eine

mäßige Verschärfung der Bedingungen; bei Zusatz von 2% Katalysator und Erhitzen auf 220° ist die Reaktion in 1 Stde. beendet. Die Jodzahl des Reaktionsproduktes liegt dann schon über 80 (ber. 81.8). Man nimmt in Alkohol auf, kocht die Lösung bis zur vollständigen Regenerierung des Esters, treibt den Alkohol ab, wäscht die Naphthalin-sulfonsäure mit Wasser aus, trocknet den Rückstand und destilliert ihn im Vakuum. Die Verbindung bildet ein farbloses, mäßig viscoses Öl, das unter 0.8 mm Druck bei 184° siedet.

0.2022 g Sbst.: 0.5728 g CO₂, 0.2212 g H₂O. — 1.4165 g Sbst.: 256.65 mg KOH. — 0.2395 g Sbst.: 0.19605 g Jod.

C₂₀H₃₈O₂. Ber. C 77.34, H 12.34, Verseif.-Zahl 180.8, Jodzahl⁷⁾ 81.81.

Gef. „ 77.26, „ 12.23, „ 181.2, „ 81.66.

Darstellung über den 12-Chlor-stearinsäure-äthylester.

50 g 12-Oxy-stearinsäure wurden mit 90 g Thionylchlorid (doppelter Überschuß) bis zur völligen Auflösung reagieren gelassen, dann 1½ Stdn. zum Sieden der Lösung erhitzt, hierauf das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abgesaugt und das Rohprodukt über Phosphorpentoxyd und Kalistangen stehen gelassen. Es bestand aus ungefähr gleichen Teilen 12-Chlor-stearinsäurechlorid und Octadecensäurechlorid. Das Gemisch wurde in 50 ccm eiskalten absol. Alkohol eingetropft, die Lösung schwach erwärmt, mit Petroläther verdünnt und mineral säure-frei gewaschen. Bei der Destillation des Äthylester-Gemisches im Vakuum erfolgt reichliche HCl-Abspaltung, und der Chlor-Gehalt sank auf 2.6%, bei wiederholter Destillation auf Null. Die in einer Ausbeute von 70% erhaltene Verbindung erwies sich nach Analyse und Siedepunktsbestimmung als identisch mit dem Δ¹²⁻¹³-Octadecensäure-äthylester.

Elaidinsäure-Form der Δ¹²⁻¹³-Octadecensäure
(Octadecen-(6)-säure-(18)).

Der rohe Äthylester wird durch Kochen mit alkohol. Kalilauge verseift, der Alkohol verjagt, das Kaliumsalz in Wasser gelöst, die Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert und die freie Säure ausgeäthert. Aus der durch Kochen mit Carbovent gereinigten Petroläther-Lösung scheiden sich in der Eiskälte nacheinander zwei kleine Krystallfraktionen ab, von denen die erste — wie die von Thoms und Deckert erhaltene Substanz — bei 69 bis 73° schmolz. Sie zeigte aber nur die Jodzahl 7.3, enthielt also nur wenig Octadecensäure. Aus der eingeengten Mutterlauge krystallisierte bei 0° nichts mehr, bei —20° viel aus. Die Krystalle schmolzen nach 4-maligem Umkrystallisieren konstant bei 40°, zeigten aber bloß die Jodzahl 88, statt wie berechnet 89.9. Um die offenbar hartnäckig anhaftenden Spuren von Oxy-stearinsäure zu entfernen, destillierten wir die Substanz 2-mal im Hochvakuum, worauf sie sich als analysenrein und beim wiederholten Umkrystallisieren aus Petroläther schmelzpunkt-konstant erwies. Auch durch Einwirkung salpetriger Säure wurde der Schmelzpunkt nicht verändert; der Substanz kann folglich nichts vom flüssigen Isomeren beigemischt sein. (Beim häufigen Um-

⁷⁾ Alle Jodzahl-Bestimmungen wurden nach der neuen Schnellmethode von Margosches (vergl. B. 57, 996 [1924]) ausgeführt, die sich vorzüglich bewährte. Wir erzielten — unter wesentlicher Ersparnis an Zeit und Chemikalien — durchwegs Resultate, die sowohl mit der Theorie vollkommen übereinstimmten, als auch mit den Ergebnissen von Kontrollanalysen nach den älteren, umständlicheren Bestimmungsmethoden.

krystallisieren aus Aceton und Alkohol tritt eine noch nicht aufgeklärte Veränderung ein, die Substanz enthält dann eine gesättigte, höher schmelzende Beimengung; die Jodzahl sank auf 83.7.)

Die Verbindung bildet kugelige Aggregate von weißen, silberglänzenden, rhomboedrischen Blättchen, in allen organischen Solvenzien ziemlich leicht löslich, Schmp. 39.7—40.1°, Erstarrungspunkt (im Shukoff-Kölbchen) 39.5°, Sdp._{1.5} = 196°. Die Ausbeute betrug ungefähr 60% der Theorie.

0.2017 g Sbst.: 0.5670 g CO₂, 0.2163 g H₂O. — 0.3054 g Sbst.: 60.65 mg KOH. — 0.1137 g Sbst.: 0.1022 g Jod.

C₁₈H₃₄O₂. Ber. C 76.52, H 12.14, Neutralisat.-Zahl 198.7, Jodzahl 89.93.
Gef. „ 76.67, „ 12.00, „ 198.6, „ 89.90.

Ölsäure-Form der $\Delta^{12,13}$ -Octadecensäure.

Die bei -20° nichts mehr ausscheidende Mutterlauge der Elaidinsäure-Form wurde eingengt und der Rückstand destilliert. Die Säure ging unter 2 mm Druck konstant bei 199° über und erstarrte bei 12.4°. Ausbeute ungefähr 30% d. Th. Nachdem zu vermuten war, daß die Substanz noch ein wenig von der festen Elaidinsäure-Form enthielt, versuchten wir die präparative Abtrennung der isomeren Säuren nach einem Verfahren, das sich analytisch zur Trennung fester und flüssiger Fettsäuren am besten bewährt: einer Methode von Twitchell, die darauf beruht, daß sich die Bleisalze der festen Säuren im Gegensatz zu denen der flüssigen in kaltem Alkohol sehr wenig lösen. Durch 2-maliges Umkrystallisieren der Bleisalze aus schwachessigsaurer alkohol. Lösung konnten wir 11.5% feste Säuren, Schmp. 33°, abtrennen. Die aus dem leicht löslichen Bleisalz in Freiheit gesetzte Säure wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt. Sie bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von der Viscosität der Ölsäure, Schmp. (nach 24-stdg. Lagern bei 0°) 9.8—10.4°, Erstarrungspunkt 8.2°, Sdp._{1.5} 196°, übereinstimmend mit dem der Elaidinsäure-Form.

0.2538 g Sbst.: 50.48 mg KOH. — 0.2649 g Sbst.: 52.64 mg KOH. — 0.1360 g Sbst.: 0.12217 g Jod. — 0.1169 g Sbst.: 0.1052 g Jod.

C₁₈H₃₄O₂. Ber. Neutralisat.-Zahl 198.7, Jodzahl 89.93.
Gef. „ 198.9, 198.7, „ 89.83, 89.99.

Umlagerung der flüssigen Säure in die stereomere Form.

Je 10 g Substanz wurden mit 5 g Salpetersäure (D. 1.4) und 1 g Quecksilber bei 25° 3 Min. geschüttelt, nach 20 Min. nochmals 1 Min. geschüttelt und das Gemisch 2 Stdn. stehen gelassen. Hierauf wurde die festgewordene Masse in Petroläther aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet, vom Ungelösten (Produkte teilweiser Oxydation und Nitrierung) filtriert und eingengt. Die Trennung der elaidinierten Säure von der unverändert gebliebenen Substanz (die Umlagerungen verlaufen erfahrungsgemäß nicht quantitativ) erfolgte über die Bleisalze. Wir erhielten in der oben angegebenen Weise rund 40% feste, von 35.7—36.4° schmelzende Säure. Nach 5-maligem Umkrystallisieren aus Petroläther und aus Aceton war der Schmelzpunkt auf 39.5—40° gestiegen. Der Vergleich mit der direkt erhaltenen Elaidinsäure-Form vom Schmp. 39.7—40.1°, das Aussehen unter dem Mikroskop und der Schmelzpunkt der Mischprobe: 39.6—40.1°, ergab völlige Identität der beiden Präparate.

0.0973 g Sbst.: 19.35 mg KOH. — 0.1006 g Sbst.: 0.0902 g Jod.

C₁₈H₃₄O₂. Ber. Neutralisat.-Zahl 198.7, Jodzahl 89.9.
Gef. „ „ 198.9, „ 89.7.

12.13-Dibrom-octadecensäure.

Die Lösung von 35 g Octadecensäure in 150 ccm Petroläther (Sdp. 20–45°) wurde auf 0° abgekühlt und eine Lösung von 6.8 ccm Brom (ber. 6.3 ccm) in 35 ccm Petroläther so langsam zugetropft, daß die Temperatur nicht über 3–5° stieg. Zur Entfernung des überschüssigen Broms wurde erst mit Bisulfit-, dann mit Bicarbonat-Lösung, zuletzt mit Wasser gewaschen, getrocknet, der Petroläther möglichst vollständig abdestilliert und die letzten Reste im Vakuum entfernt. Die Bromverbindung ist ein gelblich gefärbtes, schweres Öl, dessen Lösungen auch bei -20° nicht zur Abscheidung von Krystallen gebracht werden konnten.

1.8572 g Sbst.: 230.79 mg KOH. — 0.2574 g Sbst.: 11.56 ccm n_{10} -AgNO₃.
 C₁₈H₃₄O₂Br₂. Ber. Neutralisat.-Zahl 126.9, Br 36.15.
 Gef. „ „ 124.3, „ 35.93.

Bei der Einwirkung von alkohol. Lauge spaltet die Verbindung 1 Mol. Bromwasserstoff ziemlich leicht ab, das zweite bedeutend schwerer. Wir erhitzten 25 g mit 250 ccm n_{10} -alkohol. Kalilauge 1 Stde. zum Sieden der Lösung, destillierten den Alkohol ab, lösten den Rückstand in Wasser, setzten verd. Schwefelsäure zu und nahmen die abgeschiedene Säure in Äther auf. Der Rückstand der Äther-Lösung, eine viscose Flüssigkeit, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, ist nach den Analysen Monobrom-octadecensäure, der Octadecensäure beigemischt sein dürfte.

1.6253 g Sbst.: 251.27 mg KOH. — 0.3111 g Sbst.: 8.01 ccm n_{10} -AgNO₃.
 C₁₈H₃₈O₂Br. Ber. Neutralisat.-Zahl 155.3, Br 22.1.
 Gef. „ „ 154.6, „ 20.6.

12.13-Dibrom-octadecensäure-äthylester.

Die Anlagerung von Brom an den Octadecensäure-ester und die Isolierung des Additionsproduktes wurde in gleicher Weise ausgeführt wie bei der freien Säure. Die Verbindung ließ sich weder krystallisiert erhalten noch unzersetzt destillieren, war aber, wie die Analysen zeigen, rein, was übrigens nach dem Reaktionsverlauf (quantitativer Verbrauch der berechneten Brommenge, kein Auftreten von HBr) zu erwarten war.

0.3123 g Sbst.: 13.31 ccm n_{10} -AgNO₃. — 0.3320 g Sbst.: 14.11 ccm n_{10} -AgNO₃. —
 C₂₀H₃₈O₂Br₂. Ber. Br 34.00. Gef. Br 34.11, 34.00.

(12 oder 13)-Brom- Δ^{12-13} -octadecensäure-äthylester.

Wie die freie Dibrom-octadecensäure spaltet auch ihr Äthylester sehr leicht ein Molekül Bromwasserstoff ab, während im so entstandenen Octadecensäure-Derivat das Brom so fest an der Lückenbindung haftet, daß auch beim mehrstündigen Kochen mit einem Überschuß alkohol. Lauge nur mehr sehr wenig Bromwasserstoff abgespalten wird. Zum Beispiel wurde eine Lösung von 20 g Dibrom-octadecensäure-ester in 100 ccm Toluol mit dem gleichen Volumen doppelt-normaler alkohol. Kalilauge 5 Stdn. zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen mit verd. Schwefelsäure ausgeschüttelt und in der wäßrigen Schicht das ionogene Brom titriert. Wir fanden 3.6 g = rund 53% der in der angewendeten Substanz enthaltenen Menge. Auch ein zweiter Versuch, bei dem unter sonst gleichen Bedingungen 10 Stdn. erhitzt wurde, ergab bloß 3.8 g Brom, d. s. kaum 56%.

Zur Isolierung der Verbindung wurden 120 g Dibromsäureester 2 Stdn. mit 600 ccm *n*-alkohol. Lauge gekocht, die Säuren abgeschieden und mit

Bromwasserstoff enthaltendem Alkohol verestert, worauf wir das von Alkohol und Bromwasserstoff befreite Ester-Gemisch fraktioniert destillierten. Unter 0.8 mm Druck ging nach einem Vorlauf von Octadecinsäure-ester und Brom-octadecensäure-ester zwischen 193⁰ und 195⁰ eine Fraktion — ungefähr $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge — von annähernd reinem Brom-octadecensäure-ester über.

0.3088 g Sbst.: 7.53 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₂₀H₃₇O₂Br. Ber. Br 20.5. Gef. Br 19.5.

T¹²⁻¹³-Octadecinsäure.

Die Verbindung entsteht bei der Einwirkung alkohol. Lauge auf die Dibrom-octadecensäure als Nebenprodukt, geringe Mengen scheinen sich auch beim Destillieren des Brom-octadecensäure-esters zu bilden. Zur Darstellung wurden je 3 Tle. dieses Esters mit einer konz. Lösung von 2 Tln. Kaliumhydroxyd verrührt, eingedampft und 10 Stdn. im Ölbad auf 180⁰ erhitzt. Nach einigem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gelöst, die Lösung mit verd. Schwefelsäure versetzt und die abgeschiedene Säure in Äther aufgenommen. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Substanz zeigt nur eine schwache Halogenreaktion. Tatsächlich wurden auch im Sauerwasser, durch Titrieren eines aliquoten Teiles, rund 97% vom Brom-Gehalt des Ausgangsproduktes gefunden. Die Octadecinsäure schied sich aus petrolätherischer Lösung bei -15⁰ bis -20⁰ als krystallinisches Pulver aus; beim wiederholten Umkrystallisieren aus Petroläther erhielten wir sie rein, in Form weißer, undeutlicher Kryställchen, die bei 34.2⁰ schmelzen. Der Schmelzpunkt scheint um einige Grade zu niedrig, wir konnten ihn aber noch nicht höher treiben. Zum Vergleich stellen wir die Schmelzpunkte einiger Elaidinsäure-Formen und der entsprechenden Verbindungen mit dreifacher Bindung einander gegenüber:

	Schmp.		Schmp.
Brassidinsäure	60 ⁰	Behenolsäure	57.5 ⁰
Petroselaidinsäure . . .	54 ⁰	Taririnsäure	50.5 ⁰
Elaidinsäure	51 ⁰	Stearolsäure	48 ⁰
Δ ¹²⁻¹³ -Octadecensäure	40.1 ⁰	T ¹²⁻¹³ -Octadecinsäure ..	34.2 ⁰ .

0.1997 g Sbst.: 0.5647 g CO₂, 0.2067 g H₂O. — 0.1546 g Sbst.: 0.1363 g J.
 C₁₈H₃₂O₂. Ber. C 77.08, H 11.51, Jodzahl 90.5.
 Gef. „ 77.12, „ 11.58, „ 88.2.

Spaltung der Octadecinsäure.

Oxydation mittels Permanganats: Die Lösung von 4.5 g Substanz und 1.7 g Ätzkali in 50 ccm Wasser versetzten wir unter kräftigem Rühren allmählich mit 250 ccm 2-proz. KMnO₄-Lösung, wobei die Temperatur gegen Schluß der Reaktion auf 40⁰ erhöht wurde, gaben dann verd. Schwefelsäure zu und die zur Reduktion des ausgeschiedenen Mangandioxyds eben nötige Menge Oxalsäure, erhitzen auf 120⁰ und leiteten Wasserdampf von der gleichen Temperatur durch die Lösung, bis keine flüchtigen Säuren mehr übergangen. Im Kolben verblieb außer der wäßrigen Lösung der Dicarbonsäuren (beim Abkühlen krystallisierten 1.3 g) eine beträchtliche Menge ungelöster, also nicht- oder nicht vollständig oxydierter Substanz. Sie wurde abfiltriert und nachoxydiert; die Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei der ersten Oxydation, nur erhitzen wir zum Schluß auf 70⁰. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Säuren verblieben 0.9 g wasser-unlösliche Oxydationsprodukte und eine wäßrige Lösung, aus der wir noch 1.4 g Dicarbonsäuren isolierten.

Die Dicarbonsäuren wurden abwechselnd aus Wasser und aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Die Hauptfraktion erwies sich nach der Analyse und dem Schmp. $123.2-124^{\circ}$ als Dodecandisäure. (Schmelzpunkt nach Barrowcliff und Power⁸⁾: 123° , nach Grignard und Vignon⁹⁾: 124° bis 125° , nach Walker und Lumsden¹⁰⁾ allerdings: $126.5-127^{\circ}$.) Hierauf schieden sich noch 2 kleinere Fraktionen ab; die eine anscheinend ziemlich reine Undecandisäure, die andere vielleicht stärker verunreinigte Sebacinsäure.

0.0446 g Sbst.: 23.11 mg KOH. — $C_{11}H_{20}O_4$. Neutralisat.-Zahl. Ber. 519.2. Gef. 518.1.
 0.1010 g „ : 57.19 mg KOH. — $C_{10}H_{18}O_4$. „ „ 555.2. „ 566.2.

Aus den vereinigten Wasserdampf-Destillaten wurden in üblicher Weise (Neutralisieren, Eindampfen, Ansäuern, Sättigen mit Kochsalz und Ausäthern) 1.4 g flüchtige Säure isoliert und durch Überführen in ein bei 94.8° schmelzendes Anilid als Capronsäure identifiziert. Önanthsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Dieselben Ergebnisse zeitigte die Oxydation einer größeren Menge Octadecinsäure, bei welcher wir die von Asahina und Ishida¹¹⁾ zur Spaltung von Olefinsäuren empfohlene Ausführungsform verwendeten.

Oxydation mit Permanganat und Chromsäure: 25 g Säure wurden in Form einer 5-proz. Lösung ihres Kaliumsalzes mit 23 g $KMnO_4$ (2-proz. Lösung) voroxydiert. Die wäßrige Lösung wurde abfiltriert und eingedampft, das Mangandioxyd mittels Oxalsäure gelöst, die Lösung ausgeäthert und der Rückstand des Äther-Auszugs mit dem des ersten Filtrats vereinigt. Nach Zusatz von 625 ccm 28-proz. Schwefelsäure und 50 g Natriumbichromat erhitzen wir unter Durchleiten von Wasserdampf 5 Stdn. auf 120° , nach welcher Zeit die Wasserdämpfe keine Säure mehr mit sich führten.

Ein Teil der Substanz blieb wasser-unlöslich, war also unvollständig oxydiert. Aus den wasserlöslichen, nichtflüchtigen Säuren erhielten wir nach wiederholtem Umkrystallisieren, am besten aus Wasser, reine Dodecandisäure.

0.1996 g Sbst.: 0.4578 g CO_2 , 0.1723 g H_2O . — 0.2721 g Sbst.: 132.51 mg KOH.
 $C_{12}H_{22}O_4$. Ber. C 62.56, H 9.64, Neutralisat.-Zahl 487.5.
 Gef. „ 62.56, „ 9.66, „ 487.0.

Die Mutterlaugen enthalten Gemische von niederen Homologen. Bei der fraktionierten Destillation der mit Wasserdampf flüchtigen Säuren (7.2 g statt berechneter 10.4 g) erhielten wir erst eine Mischfraktion aus ungefähr 3 Tln. Valerian- und 1 Tl. Capronsäure, dann ziemlich reine Capronsäure, die wir als Anilid identifizierten: 1-stdg. Kochen von 1.74 g mit 2.3 g Thionylchlorid, Lösen in Äther, Versetzen der eiskalten Lösung mit der ätherischen Lösung von 2 g Anilin, Stehenlassen, Auswaschen mit 2-n. Salzsäure, dann mit Wasser, Reinigen mit Tierkohle. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther erhielten wir das Anilid in Büscheln sehr langer, feiner Nadeln von glaswolleähnlichem Aussehen. Es schmilzt, in genügender Übereinstimmung mit der Angabe von Kelbe¹²⁾, bei $94.4-95^{\circ}$. Ein Vergleichspräparat schmolz bei $95-95.2^{\circ}$, die Mischprobe bei $94.4-94.8^{\circ}$. Aus den Mutterlaugen wurden Fraktionen vom Schmp. $86.4-90.9^{\circ}$ erhalten. Danach kann Önanthanilid, das bei $70-71^{\circ}$ schmilzt, kaum beigemischt sein. Man

⁸⁾ Soc. 91, 577. ⁹⁾ C. r. 144, 1359. ¹⁰⁾ Soc. 79, 1191.

¹¹⁾ Journ. Pharm. Soc. Japan 1922, Nr. 481. ¹²⁾ B. 16, 1200 [1883].

muß daraus schließen, daß bei der oxydativen Aufspaltung der Octadecensäure keine Önanthsäure entstand, weiterhin, daß durch die Wasser-Abspaltung aus 12-Oxy-stearinsäure nur Δ^{12-13} -Octadecensäure, nicht auch die isomere Δ^{11-12} -Säure gebildet wird. Wir fanden zwar unter den Spaltungsprodukten auch Undecandisäure, aber deren Bildung läßt sich zwangloser damit erklären, daß die primären Spaltungsprodukte z. T. weiteroxydiert werden, die Capronsäure zur Valeriansäure und die Dodecandisäure sogar bis zur Sebacinsäure.

7. H. Gelissen und P. H. Hermans: Organische Peroxyde, IX.: Beitrag zur Kenntnis der Hydrolyse (und Aminolyse) der Diacylperoxyde. (Jodometrische Bestimmung des Benzoylperoxyds.)

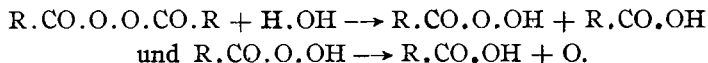
(Eingegangen am 30. November 1925.)

Mit der oxydierenden Wirkung der Diacylperoxyde und mit ihrer damit eng verknüpften Hydrolyse haben sich schon verschiedene Forscher beschäftigt. Die heute vorliegende Literatur weist aber in dieser Beziehung neben vielfachen Lücken noch manche unrichtige oder falsch interpretierte Daten auf. Die vorliegende Abhandlung, die eine durch eigene Versuche ergänzte kritische Bearbeitung des heute auch in technischer Beziehung wichtigen Gegenstandes darstellt, möge zur Richtigstellung der Verhältnisse beitragen.

Als wichtigstes, aber auch heute noch öfters unbeachtetes Ergebnis früherer Untersuchungen möchten wir zuerst hervorheben, daß die doppel­seitig substituierten Wasserstoffhyperoxyde und somit auch die Diacylperoxyde niemals im wahren Sinne oxydierend (d. h. unter Abgabe von Sauerstoff) wirken.

v. Baeyer und Villiger¹⁾ schreiben: „Die beiderseitig substituierten Wasserstoffhyperoxyde sind, wie wir gefunden haben, überhaupt nicht reaktionsfähig, werden aber aktiv, wenn sie durch Hydrolyse in einseitig substituierte verwandelt werden.“ Diese Angabe v. Baeyers ist insofern richtig, als nur die oxydierende Wirkung unter direkter Sauerstoff-Abgabe an andere Körper in Betracht kommt; in anderer Beziehung sind jedoch, wie wir²⁾ gezeigt haben, die Diacylperoxyde bisweilen sehr reaktionsfähig.

Wenn aber v. Baeyer und Villiger in der gleichen Abhandlung schreiben: „Das Benzoylperoxyd und das Benzoyl-acetyl-peroxyd sind Körper, welche nicht auf Jodkalium wirken“, so ist das, wie wir gleich sehen werden, ein Irrtum. In wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung scheiden nämlich die Diacylperoxyde unter Braunfärbung Jod aus. Nun haben v. Baeyer und mit ihm andere Forscher angenommen, daß die Jodbildung erst durch Hydrolyse und die sekundär dabei gebildete Persäure veranlaßt wird:



¹⁾ B. 33, 1574 [1900].

²⁾ vergl. unsere Abhandlungen I—VIII im Bd. 58 [1925] dieser Zeitschrift.